

PAT-NO: JP407270288A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07270288 A

TITLE: METHOD FOR PREPARING SAMPLE USED FOR  
FLUORESCENT X-RAY  
ANALYSIS

PUBN-DATE: October 20, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

INOUE, MINORU

INT-CL (IPC): G01N001/36, G01N001/28 , G01N023/223

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To achieve a measurement in vacuum without any protection film by preparing a uniform solid sample and eliminating the need for substituting He, by mixing an oil solidification agent into an oily sample and then cooling and solidifying the sample.

**CONSTITUTION:** Oily samples include animal/plant oils and fats which mainly consist of fat acid glyceride as a main constituent, petroleum which mainly consists of hydrocarbon, and aromatic oil with alcohol, ketone, and aldehyde as main constituents and generally have combustion property. When analyzing petroleum-based oily samples, the X-ray intensity of sulfur constituents changes less with time since the sulfur constituents are adsorbed and scattered less, thus achieving an accurate analysis. For example, 12-hydroxystearic acid ( $C_{18}H_{38}O_3$ ) is used as an oil solidification agent and other substances with less impurity constituents are used, thus enabling the oil solidification agent to act as a dilution agent when preparing a sample, uniformly mixing the oily sample, and hence preventing reduction in the analysis accuracy due to the mixture of the oil solidification agent.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (2):

CONSTITUTION: Oily samples include animal/plant oils and fats which mainly consist of fat acid glyceride as a main constituent, petroleum which mainly consists of hydrocarbon, and aromatic oil with alcohol, ketone, and aldehyde as main constituents and generally have combustion property. When analyzing petroleum-based oily samples, the X-ray intensity of sulfur constituents changes less with time since the sulfur constituents are adsorbed and scattered less, thus achieving an accurate analysis. For example, 12-hydroxystearic acid ( $C_{18}H_{38}O_3$ ) is used as an oil solidification agent and other substances with less impurity constituents are used, thus enabling the oil solidification agent to act as a dilution agent when preparing a sample, uniformly mixing the oily sample, and hence preventing reduction in the analysis accuracy due to the mixture of the oil solidification agent.

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-270288

(43) 公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 1/36

1/28

// G 0 1 N 23/223

G 0 1 N 1/ 28

Z

K

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-339435

(22) 出願日 平成6年(1994)12月29日

(31) 優先権主張番号 特願平6-36625

(32) 優先日 平6(1994)2月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000250351

理学電機工業株式会社

大阪府高槻市赤大路町14番8号

(72) 発明者 井上 稔

大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機

工業株式会社内

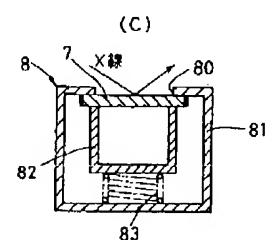
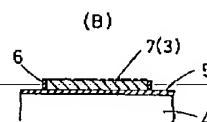
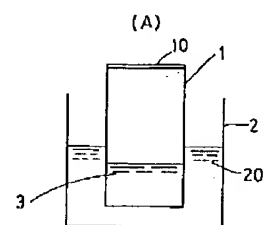
(74) 代理人 弁理士 杉本 修司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 蛍光X線分析に使用する試料の調製法

(57) 【要約】

【目的】 容易に均一な固体試料の調製ができ、安全で正確な測定が行えて、軽元素の分析に有利であり、また、He置換を行う必要がなく、真空条件下での測定が可能な油状試料の調製法を提供する。

【構成】 油状試料を油固化剤で凝固させて調製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光X線分析に使用される油状試料を調製する方法であって、油状試料を油固化剤で凝固させて調製する試料の調製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、潤滑油やグリースなど粘度の高い液状物からなる油状試料を蛍光X線分析するときに使用される試料の調製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、蛍光X線分析により油状試料の成分を分析する手法として、(1)専用の液体ホルダー内に油状試料を装填させて分析する方法と、(2)分析保護膜が介在されたホルダー内に油状試料を装填させて分析する方法と、(3)フィルタに油状試料を滴下させて乾燥させた後に分析する方法とが知られている。

【0003】上記第1の方法は、図4に示すように、径小開口部31と径大開口部32を備えた液体ホルダー30を用い、このホルダー30を図示の場合とは逆向きに、つまり、径小開口部31が上向きで、径大開口部32が下向きとなるように反転させた状態で、この径大開口部32側にPPフィルムやマイラーなどからなる保護膜33を気密状に当てがって、上記径小開口部31からホルダー30内に油状試料34を装填する。そして、試料装填後に、上記径小開口部31を蓋35で閉鎖し、図示のように上記ホルダー30を反転させて、上記保護膜33の上部側から一次X線を照射させる。

【0004】上記第2の方法は、図5に示すように、上下が開放されたほぼ筒状のホルダー36を用い、このホルダー36内にPPフィルムやPEフィルム又はマイラーなどからなる保護膜37を挿入し、この保護膜37内に油状試料34を装填する。そして、上記ホルダー36の下方開口部38から保護膜37に向けて一次X線を照射する。

【0005】上記第3の方法は、図6で示すように、吸収性に富むフィルタ39を用い、このフィルタ39に油状試料34を滴下させて乾燥させ、真空下でフィルタ39に一次X線を照射させる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、以上のよう  
な各分析方法は、次のような問題がある。先ず、第1および第2の方法では、たとえばNa以下の軽元素を分析する場合、エネルギーレベルの低い長波長X線が使用されるが、このような長波長X線を使用するときには、油状試料34から放射される蛍光X線の大部分を上記各保護膜33、37が吸収してしまつて測定が困難で、実際上は使用することができない。また、測定中に油状試料34中に気泡が発生して正確な測定が不能となる。特に、第1方法では、X線が照射される油状試料34の上部側に多くの気泡が発生する。また、長時間にわたつて

(約10分程度)X線照射を行うと、上記各保護膜33、37が破損する危険性があり、このため、少ない成分の定量分析つまり短時間のX線照射で測定可能なものに制限される。

【0007】さらに、上記油状試料34を真空下で蛍光X線分析すると、真空のために、分析保護膜が破損し、飛び散った試料により、内部を汚染してしまうため、上記第1、第2方法の何れの場合でもHe置換の雰囲気下で行う必要がある。しかも、第1方法では、上記ホルダー30の形状が複雑で取り扱い難いばかりか、油状試料34を使用した後の清浄が面倒である。

【0008】また、第3の方法では、たとえばグリースのような粘度の高い油状試料を蛍光X線分析する場合に、一定体積量を切り出して採取するのが困難である。しかも、上記フィルタ39中に油状試料34が均一に拡散し難いことから、たとえ定量分析で検量線を作成しても、正確な分析結果が得られない。その上、石油系の油状試料を分析するようとき、X線照射中に油状試料に含有されるS(硫黄)が吸着あるいは揮散して、正確な分析を行うことができない。

【0009】この発明は、以上のような問題に鑑みてなされたもので、その目的は、以上のような従来の各種問題を解決できる蛍光X線分析に使用される試料調製法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、この発明の試料調製法は、油状試料を油固化剤で凝固させて調製している。ここで、油状試料とは、

1. 脂肪酸のグリセリドを主成分とする動植物油脂
2. 炭化水素を主成分とする石油
3. アルコール、ケトン、アルデヒドを主成分とする芳香油

などで、一般に可燃性を有するものをいう。

## 【0011】

【作用および効果】この発明によれば、油状試料に油固化剤を混合して冷却凝固させることにより、容易に均一な固体試料が調製され、この固体試料を用いて蛍光X線分析が行われる。このため、従来の保護膜を用いる必要がなくなつて、保護膜の破損の危険を伴うことなく安全な測定が行える。さらに、保護膜なしに真空下にて測定可能となるので、軽元素の分析に有利となる。

【0012】また、油状試料中に、比重が大きいために下部の方へ移動して不均一な濃度となり易い金属の摩耗粉などであっても、この油状試料は固体化されているため、濃度の不均一が生じにくいので、客観性のある正確なデータが得られる。

【0013】さらに、油状試料を壺のような容器に採取することができ、フィルタに滴下するものではないから、容器に余分に入ったときは容器から取り出すことにより、一定量の試料を正確に採取できる。また、油状試

料を正確に秤量し、その質量と同量の油固化剤を秤量して、これら両者を混合するなどして油状試料の固化を容易に行える。また、石油系の油状試料を分析するとき、硫黄成分の吸着や揮散が少ないから、硫黄成分のX線強度の経時的変化が少ない。したがって、従来の第3の方法よりも、正確な分析を行うことができる。

【0014】また、上記油固化剤として、例えば12-ヒドロキシステアリン酸( $C_{18}H_{36}O_3$ )を主成分とし、その他の不純成分の少ないものを用いることにより、試料調製時の希釈剤ともなり、油状試料と均一に混合されるので、油固化剤の混入による分析精度の低下が防止される。

【0015】

【実施例】以下、この発明について具体例を挙げて説明する。図1は、この発明にかかる試料調製法を示している。先ず、同図の(A)に示すように、上部に蓋10を備えたサンプル壺1を用い、このサンプル壺1に、組成が予め分かっている市販の油標準試料S-21(商品名、Conostan社製)を約5g秤量採取して投入し、また、油固化剤として市販の試薬である12-ヒドロキシステアリン酸(関東化学株式会社製)の同量を秤量採取して投入した。

【0016】そして、上記サンプル壺1に蓋10を取付けて、このサンプル壺1を容器2内の熱湯(100℃)20に浸漬させ、湯煎により上記油標準試料と油固化剤とを溶解させた。溶解後に、上記サンプル壺1を手で揺動させながら内部の混合物3を十分に攪拌させて均一に混合させた。尚、溶解濃度の高い油状試料の場合には、熱油(例えば150℃)で溶解させるとよい。また、上記油標準試料と油固化剤との攪拌は、手によることなく、機械的に行うことも可能であり、このことについては後で説明する。

【0017】そして、同図の(B)で示すように、表面フラットな金属板4上にPP(ポリプロピレン)フィル

ム5を広げ、このフィルム5上に内径31mmのアルミニウム製リング6を置き、このリング6内に上記混合物3を流し込んで自然冷却により硬化させた。この後、上記フィルム5を剥がし、固体試料7として蛍光X線分析に使用した。

【0018】同図のCは蛍光X線分析用の試料ホルダーを示しており、このホルダー8は、上部に開口部80をもつホルダー本体81と、この本体81に内装された純アルミニウム製の中空カップ82と、このカップ82を上記開口部80側に常時付勢させるコイルばね83とから構成されている。

【0019】そして、上記固体試料7は、上記カップ82の上面側と開口部80の周縁部との間に弾力的に挟み込まれてセットされ、上記開口部80側から一次X線が固体試料7に向けて照射される。尚、上記純アルミニウム(A1)製の中空カップ82は、上記固体試料7を透過した一次X線の反射線、蛍光X線などの不要X線を最小限に抑えるためにものである。また、上記固体試料7は、上記混合物3の流し込み時に、その上部側表面が波打って不均一面となり易いため、上記試料ホルダーへのセット時には、上記フィルム5を剥離した面がX線照射側とされる。

【0020】次に、上記固体試料7に含まれる油標準試料S-21についての蛍光X線分析による定性分析試験を行い、その検出X線強度より、公知の「ファンダメンタルパラメータ法(FPオーダー分析法)」を用いて半定量分析を行った。この試験に際しては、測定装置として、「理学電機工業株式会社製の蛍光X線分析装置RIX20003」を用い、次の表1のような条件下で行った。上記半定量分析で得られた分析値は、表2に示す通りである。

【0021】

【表1】

測定元素	F～Mg	Al～Si	P～Cl	Ti～U
X線管	ターゲットがRh（ロジウム）			
kV-mA	50-50			
雰囲気	真空			
分光結晶	TAP	PET	Ge	LiF
検出器	F-PC			SC
測定時間	約5分			

【0022】尚、上記表1において、分光結晶の項は、測定元素と対応して使用されるものを示しており、同項のTAPは、フタル酸タリウム（ $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$ ）、PETはペンタエリトリール（ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ ）、Geはゲルマニウム、LiFは沸化リチウム\*  
 \*ムを示している。また、検出器の項のF-PCはガスフロー形比例計量管、SCはシンチレーションカウンタを示している。  
 【0023】  
 【表2】

元素	分析値	標準値	差
Na	0.025	0.025	0
Mg	0.025	0.025	0
Al	0.027	0.025	0.002
Si	0.025	0.025	0
P	0.031	0.025	0.006
S	0.65	(0.525)	0.125
K	0.031	0.025	0.006
Ca	0.031	0.025	0.006
Ti	0.026	0.025	0.001
V	0.028	0.025	0.003
Cr	0.032	0.025	0.007
Mn	0.030	0.025	0.005
Fe	0.029	0.025	0.004
Ni	0.029	0.025	0.004
Cu	0.028	0.025	0.003
Zn	0.028	0.025	0.003
Mo	0.027	0.025	0.002
Sn	0.035	0.025	0.010
Ba	0.023	0.025	-0.002
Pb	0.028	0.025	0.003
Total(固定mg/cm <sup>2</sup> )	520		
固化剤(固定)	50		
CH <sub>2</sub> (残分)	48		

【0024】尚、上記表2においては、油固化剤を12-ヒドロキシステアリン酸(C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>)100%として計算し、また、S(いおう)の標準値は別途の検量線法で推定した結果を示している。同表中、数値の単位は重量%である。

【0025】以上の表2から明らかなように、X線強度の測定結果から得られた分析値と、上記油標準試料に含

\* 検量線法およびファンダメンタルパラメータ法による定量分析にも利用できる。

【0027】表3は、本発明の固体試料を用いた場合(図1の方法)と、従来法である油状試料のフィルタ滴下試験を行った場合(図4の方法)の結果を示している。固体試料は、上記油標準試料と油固化剤を1:1の割合で配合したものであり、フィルタに滴下させた油状試料は、同油標準試料と希釈剤(キシレン)を1:5の割合で配合したものである。励起X線照射時間に対する試料からのS-K $\alpha$ 線の強度(S含有量に対応)の経時的な変化を測定した。また、同試験では、フィルタとして理学電機工業株式会社製のマイクロキャリアを使用した。

【0028】

【表3】

【0026】尚、上記固体試料の硬化率が不足気味で、この試料から構成成分が揮散する恐れのあるときには、上記試料を薄い分析保護膜(例えば約1 $\mu$ m)で保護してHe置換により測定すればよい。また、上記油固化剤は、その量を変化させる、つまり、希釈率を変化させることも可能である。さらに、この発明の試料調製法は、\*

照射 時間 (秒)	S-K $\alpha$ X線強度 (ネット強度Kcps)	
	本発明のもの (固化試料)	従来のもの (フィルタ滴下試料)
36	80.415	13.686
72	80.608	12.728
108	81.067	11.935
144	81.278	11.241
180	81.600	10.623
216	81.612	9.978
252	81.933	9.303
288	82.337	8.851
324	82.522	8.293
360	82.612	7.842
変化率%(36 $\Rightarrow$ 360)	+2.7	-42.7

【0029】上記表3から明らかなように、励起X線照射時間に対するS-K $\alpha$ 強度の変化率が、本発明のものは従来のもものと較べて極めて小さく、このことから試料へのSの吸収又は同試料からのSの揮散が小さく抑えられていることが理解される。このため、多元素を順次分析するために長時間にわたってX線を試料に照射した場合でも、従来に較べて油状試料中のSの分析精度を大幅に改善することができる。尚、本発明のデータでは、変化率が時間経過に伴いS-K $\alpha$ 線の強度がやや大となっている(変化率がプラス)が、これは真空ポンプの潤滑油に含まれたSがS-K $\alpha$ 線の強度に影響を与えているものと思われる。

【0030】以上の試験においては、油状試料と油固化剤をサンプル壺に投入した後、このサンプル壺を手で揺動させて混合するようにしたが、この混合は、たとえば、サンプル壺を保持して揺動させることにより攪拌するような攪拌装置を用いて自動的に行うことが好ましい。

【0031】次に、本発明で調製される試料により重元素(Fe:鉄)と軽元素(Al:アルミニウム)の検量線を作成する場合について説明する。標準試料として、予め濃度が分かっているConostan社製のFe5000ppmとAl5000ppmを使用し、これらをそれぞれ同社製のベースオイル(75BaseOil)で多段階濃度に希釈し、この多段階濃度のものを上述した12-ヒドロキシステアリン酸でそれぞれ固化して測定試料を調製した。このとき、各測定試料として、同一濃度のものを2点ずつ調製した。

\*【0032】そして、上記各測定試料(Fe, Al)について蛍光X線強度を測定することにより、それぞれ検量線Fe-K $\alpha$ , Al-K $\alpha$ を作成し、このときの再現性と正確度について調べた。なお、X線測定に際しては、測定装置として理学電機工業株式会社製の蛍光X線分析装置(RIX2000)を用い、また、X線管としてロジウムターゲットを、検出器としてガスフロー型比例計数管をそれぞれ使用した。

【0033】以上の測定結果、図2の検量線Fe-K $\alpha$ (X)と、図3の検量線Al-K $\alpha$ (Y)が得られた。このとき、上記検量線Xにおける再現性 $\sigma p$ は1.0ppmで、正確度は0.9ppmであった。また、上記検量線Yにおける再現性 $\sigma p$ は6.5ppmで、正確度は7.0ppmであった。

【0034】ここで、上記再現性 $\sigma p$ は、同一濃度とされた各試料の2点について蛍光X線強度を測定し、これら2つの測定値間の誤差の平均値 $\times (1/d2)$ ( $n=2$ )によって求められる。このとき、 $(1/d2)$ ( $n=2$ )=0.8862である。また、上記正確度は、試料の測定値と、測定値を直線近似して得られた検量線X, Yとの差である。また、図2および図3において、各検量線X, Yは、バックグラウンド成分を差し引いたX線のネット強度を示している。

【0035】以上のことから、本発明による試料は、検量線を作成する場合の再現性と正確度に優れていることが理解できる。また、特に、X線強度が低いAl以下の軽元素を分析するとき、従来のように、フィルムなどからなる分析窓を必要としないため、X線分析に有利とな



る。なお、図3には、従来の液体法で調製された試料につき、分析窓として厚さ $5\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを用いた場合の検量線Zを参考として併記している。しかし、この検量線Zでは、良好な再現性が得られず、また、十分な正確度も得られない。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にかかる試料調製法を工程順に説明する断面図である。

【図2】この発明で調製された試料(Fe)の検量線で

ある。

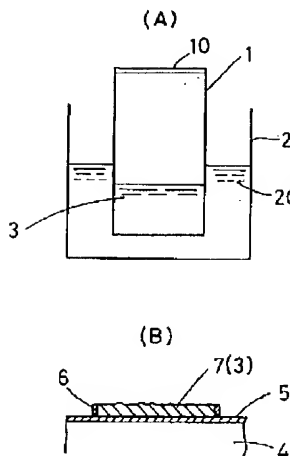
【図3】同じく試料(A1)の検量線である。

【図4】従来の第1分析方法に用いる液体ホルダーの断面図である。

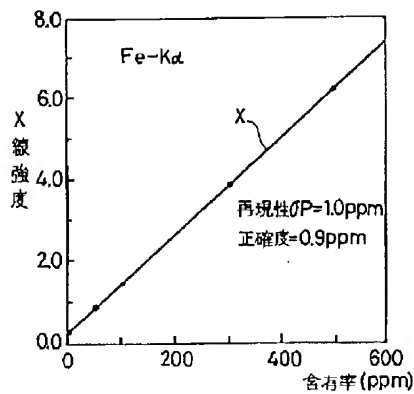
【図5】従来の第2分析方法に用いる分析保護膜が介在されたホルダーを示す断面図である。

【図6】従来の第3分析方法に用いる油状試料が滴下されたフィルタを示す断面図である。

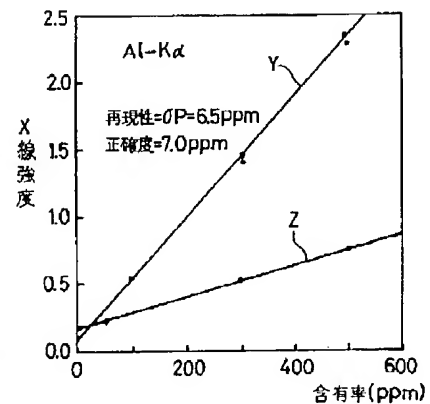
【図1】



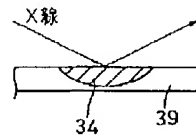
【図2】



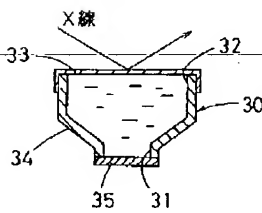
【図3】



【図6】



【図4】



【図5】

